

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-226028

(43)Date of publication of application : 25.08.1998

(51)Int.Cl. B32B 27/34
B29C 41/04
B29C 41/46
C08G 73/14
G03G 5/10
// C08J 5/18

(21)Application number : 09-047139

(71)Applicant : GUNZE LTD

(22)Date of filing : 14.02.1997

(72)Inventor : KURAOKA TAKASHI
KANETAKE JUNYA
NISHIURA NAOKI
MIYAMOTO TSUNEO
KOBAYASHI NOBUAKI

(54) ENDLESS CYLINDRICAL SEMICONDUCTIVE POLYAMIDEIMIDE FILM AND ITS PRODUCTION

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain an endless functional film different in electric resistance characteristics in a single layer, excellent in surface smoothness and creep resistance and having semiconductivity.

SOLUTION: This functional film is an endless cylindrical semiconductive polyamideimide film having such a state that the electric resistance value of a rear surface part is smaller than that of a surface part in a single layer. This polyamideimide film can be produced, for example, by continuously subjecting an org. solvent soln. of aromatic polyamideimide containing 1-20wt.% of conductive carbon black to two-stage heating (first stage; 80-120° C second stage; 200-350° C) by using a centrifugal casting machine without separating the same on the way. An endless polyamideimide film especially large in the electric resistance of its surface part is obtained and, by using this film as a substrate of a photosensitive member or intermediate transfer member of an electrostatic copier, higher capacity is achieved.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 26.01.1999

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3218199

[Date of registration] 03.08.2001

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-226028

(43) 公開日 平成10年(1998) 8月25日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	F I	
B 3 2 B	27/34	B 3 2 B	27/34
B 2 9 C	41/04	B 2 9 C	41/04
	41/46		41/46
C 0 8 G	73/14	C 0 8 G	73/14
G 0 3 G	5/10	G 0 3 G	5/10
			A
審査請求 未請求 請求項の数4 F D (全 7 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号	特願平9-47139	(71) 出願人	000001339 グンゼ株式会社 京都府綾部市青野町膳所1番地
(22) 出願日	平成9年(1997) 2月14日	(72) 発明者	鞍岡 隆志 滋賀県守山市森川原町163番地 グンゼ株 式会社滋賀研究所内
		(72) 発明者	金武 潤也 滋賀県守山市森川原町163番地 グンゼ株 式会社滋賀研究所内
		(72) 発明者	西浦 直樹 滋賀県守山市森川原町163番地 グンゼ株 式会社滋賀研究所内
		最終頁に続く	

(54) 【発明の名称】 無端円筒状半導電性ポリアミドイミドフィルムとその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 単層の中で、電気抵抗特性が異なりかつ表面平滑性、耐クリープ性等にも優れる無端で半導電性を有する機能性フィルムと、その製造方法を提供する。

【解決手段】 前記機能性フィルムは、単層の中で表面部分よりも裏面部分の電気抵抗値が小さい状態となる無端円筒状半導電性ポリアミドイミドフィルムである。かかるポリアミドイミドフィルムは、例えば1〜20重量%の導電性カーボンブラックを含有する芳香族ポリアミドイミドの有機溶媒溶液を遠心注型機によって、途中で離脱することなく連続して、2段階加熱（1段階80〜120℃、2段階200〜350℃）することによって製造することができる。特に表面部分の電気抵抗の大きい無端のポリアミドイミドフィルムが得られたことで、これが静電式複写機の感光体又は中間転写体の基体として使用することで、より高性能化が達成される。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 単層の中で、表面部分よりも裏面部分の電気抵抗が小さい状態となる無端円筒状半導電性ポリアミドイミドフィルム。

【請求項 2】 前記表面部分の表面抵抗値に対して、裏面部分のそれが 0.1～0.9 倍の範囲で、かつポリアミドイミドが芳香族ポリアミドイミドである請求項 1 に記載の無端円筒状半導電性ポリアミドイミドフィルム。

【請求項 3】 導電性カーボンブラック 1～20 重量%を含有するイミド閉環率 50%以上のポリアミドイミドの有機溶媒溶液を金属管状体に注入し、回転しつつ、まず 80～120℃で所定時間加熱した後、その状態で引続き 200～350℃に昇温して、所定時間加熱し最後に該回転ドラムから離脱し、取得することを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載の無端円筒状半導電性ポリアミドイミドフィルムの製造方法。

【請求項 4】 前記ポリアミドイミドがイミド閉環率 70%以上の芳香族ポリアミドイミドである請求項 3 に記載の無端円筒状半導電性ポリアミドイミドフィルムの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、特殊な電気抵抗特性を有する無端の円筒状半導電性ポリアミドイミドフィルムとその製造方法に関する。該フィルムは、例えば静電式複写機の感光体の基体とか、中間転写用基体として有効に使用される。

【0002】

【従来の技術】例えば静電式複写機に使用されている感光体（主としてドラム状）は、アルミ等の金属性ドラム（金属管状体）を基体として、この表面に感光性半導体（例えば有機感光体）がコーティングされてなる。この基体に関し、形状がドラム状からベルト状に変わり、それに伴って材質そのものが半導電性ないし導電性を有するプラスチック製に変わりつつある。プラスチック製であることで、製作しやすくかつ軽量化と共に構造的にも簡略化される。このプラスチックは P E T での試みである。また P E T に変えてポリイミドでの検討もなされている。一方、中間転写体は感光体上のトナー潜像を一担該転写体に転移し、これを紙等に複写する間接複写方式に取り入れられるものであるが、この転写体にもベルト状のプラスチック、特に半導電性のポリイミドによるベルトが検討されている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】ところで前記感光体の基材として試みられている半導電性 P E T フィルムにおいては、次のような問題があつて十分な満足を見ていない。それはまず完全無端のベルトの製造が困難である。従つて該フィルムの両端を銜合して製作する方法によつて、これでは銜合部分の品質性能には程度の差はあ

るが、どうしても非銜合部分との間に差が生ずるのは避けられないという問題がある。また半導電化は、導電性カーボンブラックの練り込みによつては、二軸延伸することも加わつて表面が粗面になり易く平滑性には限界がある。結局これは最終的に得られる複写画質に好影響を与えない原因となり、一定のレベルにとどまっているのが現状である。

【0004】一方、中間転写体として検討されている半導電性ポリイミド製ベルトにおいては、一般にその製造は導電性カーボンブラックを含むポリイミドの前駆体のポリアミド酸の溶液を使って、遠心注型によつては、これは無端状のベルトであるので、前記 P E T 製ベルトのような継目は全くない。その点では問題はないが、次の点で十分な満足を見ていない。それは、まず表面に極めて微細ではあるが、無数に気泡と凹凸が発生している。これは製造方法によるものと考えられる。つまり遠心注型では、最後のポリイミドへの閉環まで一挙に行うのではなく、無端のポリアミド酸フィルムの段階まで該注型で行ない、以後は一担遠心注型機から該フィルムを取り出して別途加熱してポリイミドへの変換を行なうという別工程を取っている。この別途加熱の際に、残存する溶媒と縮合水との蒸発が、表面への気泡化と含有する前記カーボンブラックの表面への露出で、前記表面状態になっているものと考えられる。また、含有する該カーボンブラックの分散状態は表面部分に多く、裏面部分に少ないという局在的か、傾斜的かにある。これは中間転写用ベルトとして、望まれる電気特性、つまり表面部分の電気抵抗は裏面部分のそれよりも大きい方が望ましいということから、好ましい分散状態ではない。また該ポリイミドが無端状ベルトとして得られることで、これを前記 P E T 製ベルトの代わりに、感光体ベルト基材に使用するという提案もなされているが、P E T ベルト製以上に前記表面と電気特性の点で、より好ましいものとはならない。

【0005】尚、ポリイミドを初めポリアミドイミド、ポリベンズイミダゾール等の熱硬化性樹脂をベースとし、これにカーボンブラック等の導電性粉体と有機溶媒とを混合した液を、遠心注型して特に一面に、つまり表面部分に積極的に局在せしめて表面を導電性にした無端状ベルトの製造及びこれの導電面に光導電層又は誘電層（絶縁層）を設けて静電記録用ベルトに使うことを開示する技術として、特公平 2-50464 号公報を挙げることができる。これは該導電性粉体を表面部分に局在させて、裏面よりも表面部分を導電層とするためにも、特に遠心注型によつたことと、実際に開示される遠心注型は、前記する如く最終のイミド化では、一担遠心注型機から離脱し、別途加熱するという別工程をとっている。

【0006】本発明は、前記問題を解決すべく鋭意検討し、見いだされたものである。これにより無端状で特に表面平滑性と電気抵抗特性とが大きく改善され、合せて

耐熱、耐薬品性と耐屈曲性等にも優れる部材の提供が可能になる。該部材が例えば静電式複写機の感光体とか、中間転写体としてベルト状で使用されることにより、特に多色刷りにおける画質がより向上し、複写スピードも早くすることができる。

【0007】

【課題を解決するための手段】即ち本発明は、まず請求項1に記載するように単層の中で表面部分よりも裏面部分の電気抵抗が小さい状態になっている無端円筒状半導電性ポリアミドイミドフィルム（以下無端フィルムと称す）によって達成され、そして該ポリアミドイミドフィルムを製造するのに望ましい方法の1つとしては、請求項3に記載するように、導電性カーボンブラック1～20重量%を含有するイミド閉環率50%以上のポリアミドイミドの有機溶媒溶液を金属管状体に注入し、回転しつつまず80～120℃で所定時間加熱した後、その状態で引続き200～350℃に昇温して所定時間加熱し最後に該回転ドラムから離脱し取得する。従って前記する従来の別工程をとる遠心注型法によらないものである。以下、より詳細に実施形態にて説明する。

【0008】

【発明の実施の形態】まず無端円筒状ポリアミドイミドフィルムの電気抵抗特性が、全体として半導電性の領域（約 $10^1 \sim 10^{13} \Omega/\square$ ）の範囲にあることが、前提であるが更にこれは1つ（単層）の該フィルムの中で、表面部分よりも裏面部分の電気抵抗が小さい。つまり電気の流れ易い裏面部分と、これより若干流れにくい表面部分の2つの特性をもって構成される必要がある。このような特性を有することで帯電と放電がバランス良く行われる。これは静電式複写機における感光体用とか、中間転写用の基体として、より優れた画像品質の複写を得るのに、極めて有効な電気抵抗特性である。従ってこれが全体として半導電領域を脱して、導電領域に入ったり電気絶縁領域に入ったりするものは、たとえ単層の中で2つの電気抵抗特性を有していても、本発明のものではないことになる。

【0009】ここで表面部分と裏面部分の電気抵抗は前記条件下で差があれば、特定はされないが一般には半導電領域内で、表面部分の表面抵抗値に対して、裏面部分のそれが0.1～0.9倍の値をとるのが好ましい。これはあまりにもその差が接近していると必要とする帯電時間が長くなり、放電しにくくなるためで逆にその差があまりにも大きいと、放電が優先し帯電時間が短すぎるということによる。

【0010】また表面部分と裏面部分との境界は、一般には平均的電気抵抗として、裏面部分よりも大きい領域を表面部分と云い、逆に表面部分よりも小さい領域を裏面部分と云う。そしてその境界は明白に分れて繋がっていても良いし、若干傾斜的に分かれて繋がっていても良い。

【0011】また円筒状フィルムが無端であることで、

いかなる場所でも全く同一の性能を有すること、使用によって切断するという危険性は全くないこと、更には特にベルトとして使用する場合には、回転が極めてスムーズに行われる。このような効果は、従来のPET製フィルム等で行われている衝合して作製した、ベルトではどうしても得られない特長である。尚、無端フィルムの厚さは使用目的によって異なるが、一般に0.03～0.3mm程度である。

【0012】更に、特に素材としてポリアミドイミドが選択されるのはまず特性面から、次の点で優れているからである。それはベルト状で使用する場合に、必要な耐クリープ性がPET樹脂等よりも優れていること、また中間転写体の部材として使用する場合、長時間耐熱性が必要であるが、これも他の樹脂よりも優れている。これは引張り強さの経時変化の比較からも容易に理解される場所である。また感光体の基材としての使用は、耐化学薬品性に優れていることが必要であるが、これは従来のPET製フィルムに比較すれば格段の差を有している。一方製造面からはポリイミドに比較して、次の点で優れていることによる。つまり製造の過程、特に加熱による収縮が実質的にないことである。これは製品設計上も極めて有利である。そして半導電化のための導電性粉体、特に導電性カーボンブラックとの分散性が良いためか、より少量の混合量でより均一で安定して所望する電気抵抗を付与せしめることができる。そしてまたポリイミドでは生成しやすい、表面の微細な気泡とか該粉体による凹凸は極めて少なく、平滑性に優れている等の種々の理由による。

【0013】ここで前記ポリアミドイミドの構造と合成法については、一般に知られているもので、特別のものではない。つまりその構造はアミド基と1～2個のイミド基とが有機基を介して結合され、これが1つの単位となって繰返され高分子量になっている。該有機基が脂肪族か、芳香族かによって、脂肪族ポリアミドイミドか、芳香族ポリアミドイミドに分類される。合成方法には基本的には次の2つの場合がある。その1つは有機基がアミド基で繋がる有機ジアミンとテトラカルボン酸二無水物の当量とを反応させる。その2つに有機ジアミン又はその誘導体（例えばジイソシアネート）と、トリカルボン酸無水物、又はその誘導体（例えばモノクロリド）との当量を反応させる。この中でも有機ジアミンとトリカルボン酸無水物による1個のイミド基と1個のアミド基とが有機基を介して結合し、これが繰返し単位となっているポリアミドイミドが好ましい。

【0014】かくして得られるポリアミドイミドの中でも芳香族ポリアミドイミドが好ましいことは前記のとおりであるが、この芳香族の意味も基本的にはイミド基、アミド基が結合する有機基が1つ又は2つのベンゼン環であるということであるが、特に2つの場合に、これがエーテル、カルボニル、メチレンの各基を介して結合さ

れていても芳香族ポリアミドイミドである。

【0015】具体的に芳香族ポリアミドイミドを、前記有機ジアミンとトリカルボン酸無水物との当量反応によって製造する場合、該有機ジアミンとしては例えば *p*-フェニレンジアミン、4, 4'-ジアミノジフェニル、4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル等が挙げられる。トリカルボン酸無水物としては、トリメリット酸無水物に代表にされる。

【0016】本発明は以上に記載する如く、特殊な無端フィルムによってのみ達成される。従ってかかる条件を満足するものであれば、その製造方法には特に制限はないがその方法を2~3例示すると次の通りである。

【0017】まず使用する原料は、ポリアミドイミドとこれに半導電性を付与せしめる導電性粉体及び有機溶媒である。ここでポリアミドイミドは、完全にイミド閉環したものか、又はイミド閉環しないアミド酸の段階にあっても良いが、それは少なくとも50%以下、好ましくは30%以下つまり50%以上がイミド化されているものを使用するのが良い。これはあまりにもアミド酸段階のものが多いと、得られるフィルムの表面に気泡が入り易く、また電気抵抗においてバラツキが発生しやすいことによる。但し全くイミド化されたポリアミドイミドよりも、若干未閉環のアミド酸が共在していた方が、特に前記する耐クリープ性においてより好ましいものが得られ易い場合もある。

【0018】また導電性粉体は、所望の半導電性がバラツキもなく付与できるものであればその種類は問わない。例えば体積抵抗値で $10^0 \sim 10^4 \Omega \cdot \text{cm}$ 程度の銅、銀、アルミニウム等の金属粉体、微細化した炭素繊維、カーボンブラック等が挙げられるが、中でもカーボンブラックは好ましいものの1つである。これは混合量がより少量でも、より小さいバラツキでもって所定の電気抵抗が得やすいということによる。尚、前記でカーボンブラック（以下CBと呼ぶ）といっても、製造方法によって若干電気特性も異なる。その種類は例えばアセチレンブラック、オイルファーネスブラック、サーマルブラック、チャンネルブラック等であるが、有効なものはアセチレンブラックとオイルファーネスブラックである。

【0019】有機溶媒は、少なくともイミド閉環率50%以上のポリアミドイミドを溶解せしめるものであれば、特定はされない。例えば一般に使用され、*N*-メチルピロリドン、ジメチルアセトアミド、ジメチルホルムアミド等がある。

【0020】次に前記原料を以て、まず所定濃度の原液を作製する必要があるが、その方法は前記3者の適当量を採取し、同時に混合溶解しても良いが、一般にはまずポリアミドイミドを有機溶媒に溶解した後、これに導電性粉体を混合する。ポリアミドイミドの該溶媒への溶解は、予め合成して得たポリアミドイミドの粉体の所定

量を溶解する場合と、有機溶媒中で前記合成反応を行って、そのまま溶液状で得る場合がある。いずれの場合も固形分濃度は、前記無端フィルムの成形に都合の良いように調整するのが良いが、一般にはその濃度は5~30重量%の範囲にするのが良い。

【0021】また導電性粉体の混合量は、少なくとも前記半導電性が付与されるに必要な量であるが、これは導電性粉体の種類、混合分散性等によって異なる。従って事前にチェックしておくことが望まれる。例えば前記好ましいものとして挙げているCBの場合、有機溶媒中に溶解する固形分に対して、1~20重量%好ましくは3~10重量%である。尚、混合の際により分散性を良好せしめるために、微量の界面活性剤、例えばフッ素系界面活性剤の添加は許される。

【0022】かくして得られた前記原液を用いて、前記無端フィルムを製造する具体的方法は、その1つとしてまず導電性粉体の含有量の異なる2種の原液を作製する。次に金属性管状体の外面全周に、濃度の高い原液を所定厚さになるように均一にコーティングする。ここで予め固形フィルム状が形成されるまで加熱（約80~120℃）して、主として有機溶媒を蒸発除去する。次に濃度の低い原液を所定厚さになるようにオーバーコーティングする。全体を徐々に加熱して最後に200~350℃で所定時間加熱し、目的とする表面部分よりも裏面部分の電気抵抗の小さい単層よりなる無端フィルムを得る。

【0023】もう1つの方法としては、金属性管状体の内面にコーティングする方法である

この場合に、該管状体を終始加熱回転しても良いし、逆に該管状体を固定し、ノズルを回転しつつ原液をノズルから噴射してコーティングすることもできる。又はこの両者を併用する方法、つまり最初は後者のノズルの回転によってコーティングし、コーティング後は該管状体を加熱回転せしめる方法である。ここで該管状体を固定して、ノズルを回転してコーティングする方法では導電性粉体含有量の異なる2種の原液を使って、前記外面を使ってコーティングする場合と逆に濃度の低い原液からコーティングすることになる。他方、つまり該管状体を回転する場合には、同一濃度の原液で良い。つまりこれは該管状体を回転することで、所望とする表面部分よりも裏面部分の電気抵抗の小さい状態で無端フィルムを得ることができるからである。

【0024】以上に例示する各製造方法の中でも金属管状体を終始加熱回転しコーティングする方法が好ましく、これも特に導電性粉体として前記CBを混合した原液による場合に、より効果的である。具体的には前記する請求項3に説明するもので、これは一般に遠心注型法と呼ばれる方法である。ここで金属管状体の内面は可能なかぎり平滑に研磨して鏡面状態にするのがよい。そして内面両サイドには液モレ防止用のベアラを設けてお

く。これを水平回転するために、例えば一對の回転ローラ上に載置し回転ローラの回転によって間接的に回転するように配設しておく。そしてコーティングは、所定量の前記原液、つまり有機溶媒溶液を秤量して、停止している金属管状体の内面に注入し、最初はゆっくりと徐々に加熱して内面全周に均一に流延された時点で、徐々に昇温を開始する。80～120℃に到達した時点から、所定時間つまり有機溶媒の大部分が蒸発除去される時間、一般には1～5.5時間回転しつつ加熱する。この条件下での回転加熱によって該溶媒の実質的除去と共に表面部分に分散する、CBが裏面部分の方向に若干移動する現象が起きていると考えられる。

【0025】次に最初の加熱が終わったら、それを金属管状体内面から離脱せずにそのまま引続き加熱して、今度は200～350℃に到達せしめる。この時の該管状体の回転は同様に行っても良いが、行わなくても良い。この場合の加熱の意味は残存する微量の有機溶媒を系外に完全に除去することは勿論であるが、未閉環のポリアミド酸を含有しているポリアミドイミドが原液を構成している場合には、これを完全イミドへ閉環せしめることと、仮に該ポリアミド酸を含有しない完全ポリアミドイミドであってもより高分子化して機械的強度を上げることにある。またこの加熱では、金属管状体から離脱せずに、そのまま引続き行うことで、表面への気泡とか、CBによる凹凸の発生が極めて小さく、優れた平滑面が形成されることと、所望とする表面部分の電気抵抗値と裏面部分のそれとの間に理想的な電気抵抗層が完成する。従って、ここで一旦該管状体から、管フィルム状で離脱しこれを200～350℃で別途加熱しても、前記特長を有する無端フィルムは得られない。尚、かかる場合の加熱時間は、前記効果の発現を以て実験的に決められるが、一般には1～10時間の範囲で良い。

【0026】本発明における前記無端フィルムが、前記請求項3に記載する製造方法で好ましく達成される理由については明かでないが、一般に導電性粉体にかぎらず比重の大きい添加剤の添加があると分散状態が表面部分に多く、傾斜的になり決して全体が均一にならないことが欠点である。ところが本発明のポリアミドイミドに関しては、傾斜的でなくほぼ均一に分散されている。このほぼ均一分散が金属管状体から一旦離脱しない加熱成形手段との相乗的作用で表面部分よりも裏面部分の電気抵抗値を小さく変化せしめるものと考えられる。これも特にポリアミドイミドに対して、CBの混合分散性（相溶性）が他のポリイミド等に比較して、卓越していることにも起因しているものと考えられる。

【0027】

【実施例】以下に比較例と共に、実施例によって更に詳述する。尚、本文中及び該例中でいう表面部分と裏面部分の電気抵抗値を示す表面抵抗値（ Ω/\square ）は、三菱油

タ）IP、HRプローブ”を使って指示計を直読し求めた。尚、表面部分の抵抗値はHRプローブを表面に当接して測定し、裏面部分はHRプローブを裏面部分に当接して測定した。

【0028】（実施例1）トリメリット酸無水物と4,4'-ジアミノジフェニルメタンとの当量をN-メチルピロリドンに溶解し、加熱反応して得た固形分濃度（実質的全閉環のポリアミドイミド）28重量%の芳香族ポリアミドイミド溶液（以下PA1原液と呼ぶ）を用いて、次の条件で遠心注型を行った。

【0029】まず前記PA1原液の156gを採取し、これに導電性粉体としてオイルファースブラックである三菱化成工業株式会社製の三菱カーボンMA-100を選択し、これの1.85g（固形分に対して約4.2重量%）と微量のフッ素系界面活性剤（三菱マテリアル株式会社製EFTOPタイプEF-351）及び希釈のために43gのN-メチルピロリドンとを添加した後、ボールミルを使って十分混合分散せしめた。（以下これをA液と呼ぶ）

【0030】一方遠心注型機として、一對の回転ローラ上に載置して該ローラの回転によって遠心回転するようにした幅500mm、内径170mmのステンレス製シームレス管を準備した。尚、該管の両サイドは液漏れ防止のためのベアラを設け、そして該管を加熱するために該管の内外に温度制御できる加熱手段を設けておいた。

【0031】そして、前記A液の185gを採取し、これを前記ステンレス製シームレス管の中に注入し、回転を開始した。該管の内面に均一に流延されたところで、加熱を開始し徐々に昇温して100℃に到達したら、その温度で120分間回転（100rpm）しつつ維持した後、引続き回転しつつ昇温して、260℃に到達した時点で、昇温を停止しその温度で60分間加熱して、最後に冷却し該管内に形成された無端の円筒状ポリアミドイミドフィルムを離脱し、取得した。

【0032】得られた前記ポリアミドイミドフィルムの厚さは、 $113 \pm 2 \mu\text{m}$ であり、そして表面部分の表面抵抗値は $(3 \pm 0.8) \times 10^{10} \Omega/\square$ であり、裏面部分のそれは $(1.5 \pm 0.5) \times 10^{10} \Omega/\square$ であった。尚、表面は極めて平滑であり、その面を株式会社東京精密サーフコム570A測定機にて測定した中心線平均粗さは（Ra）は $0.3 \mu\text{m}$ であった。

【0033】（比較例1）（素材として芳香族ポリイミド前駆体溶液を使用して遠心注型した場合）ピロメリット酸二無水物と4,4'-ジアミノジフェニルメタンとの当量をN-メチルピロリドン中で、常温で反応させて得た芳香族ポリアミド酸溶液（ポリアミド酸固形分に対して27.5重量%）を原液として、これらの156gを採取し、これに実施例1のカーボンブラックを14重量%添加混合した。以後は実施例1と同条件にて三菱カーボンMA-100、フッ素系界面活性剤、

希釈用N-メチルピロリドンを添加し、十分混合分散せしめた。(以下これをB液と呼ぶ)

【0034】次に、B液の156gを採取して、これを実施例1で使用した遠心注型機を用いて、同条件にて成形し無端の円筒状芳香族ポリイミドフィルムを得た。但し、後半で加熱する温度は450℃と高くした。これはポリアミド酸をイミド閉環してポリイミドに変えるためである。

【0035】得られた前記芳香族ポリイミドフィルムの厚さは、 $111 \pm 7 \mu\text{m}$ であり、そして表面部分の表面抵抗値は $(2 \pm 1.5) \times 10^9 \Omega/\square$ 、裏面部分のそれは $(6.5 \pm 3.0) \times 10^9 \Omega/\square$ であった。尚、表面には極めて微細であるが、気泡のようなものが観察され、実施例1と同様に表面粗さを測定するとRaは、 $0.8 \mu\text{m}$ であった。

【0036】以上の測定結果から、ポリイミドを素材とする場合には限られる厚さ精度、表面状態、更には必要とする物性においても、本発明の半導電性ポリアミドイミドフィルムよりも劣ること、また本発明の主たる特長である表面部分と裏面部分との電気抵抗との関係が、全く逆であるということである。これは添加剤が導電性粉体にかぎらず、一般に添加剤を含有する樹脂溶液を遠心注型すると裏面部分よりも表面部分に集中し局在するか、又は表面部分に向かって傾斜分散するということの証明といえる。また実施例1に比較して、電気抵抗値のバラツキも大きい。

【0037】(実施例2)ここでは実施例1により得られたポリアミドイミドフィルム(以下PAIチューブと呼ぶ)を、基体とする感光体の帯電と放電特性について、従来のアルミニウム管(以下AL管)を基体とする感光体と、比較例1で得られたポリイミドフィルム(以下PIチューブと呼ぶ)を基体とする感光体と比較した。

【0038】まず前記各基体とする感光体は、一般的に知られているOPC(有機感光体)を該基体上に形成して得たものである。つまり従来のAL管を基体とする場合にも、まず電荷キャリア層(CGL層)を下地層と

*し、これを設けその上(表面層)に電荷キャリア輸送層(CTL層)(アゾ系顔料がポリマーマトリクスに分散されているもの)(半減衰感度 $=0.13 \mu\text{J}/\text{cm}^2$)が積層されてなる。一方PAIチューブとPIチューブについては、まずこれを円筒状に支持するための別のアルミニウム管に、各々該チューブを嵌着固定する。そして前記同様に、該CGL層と該CTL層を積層して得たものである。

【0039】そして帯電と放電特性については、図1で示すコロトロン帯電法による回路を作製して、コロナ放電し静電誘導電位計により電荷保持率(%)と残留表面電位を測定することによって比較した。図1において4~6がコロトロン帯電器を示す。つまり直径70 μm のタングステンワイヤが約10mmピッチで横設され、これをアルミニウム板でシールドされて構成されるコロナ発生器5が、該ワイヤへの印加のためのバイアス電圧電源6に接続され、アース7によってアースされている。実際の測定においては、該ワイヤ4の先端から1cmの距離をもって、その直下に前記感光体を置く。図1の1~3が該感光体で1が各基体で、2がCGL層、3がCTL層である。8は測定位置を示す。尚、アルミニウム基体1にはアース9が接続されている。

【0040】前記得られた回路による電荷保持率と残留表面電位の測定は、次のようにして行った。まず前記各感光体が配置された図1の回路を暗所に設置し、600Vのバイアス電圧を2秒間印加した。印加が終わった後、5秒後に測定位置8の表面電位(V_s)を測定した。表面電位(V_s)をバイアス電圧600Vで除したものを%で示し、これを電荷保持率とし表1にまとめた。

【0041】一方別途前記同様に暗所で、600Vのバイアス電圧を2秒間印加した後、印加を停止して、直ちに露光(400~700nmの光源)を5秒間行った後、停止し、測定位置8の表面電位を測定した。これを残留表面電位(V_{sr})とし、表1にまとめた。

【0042】

【表1】

例	表面電位 (V_s)	電荷保持率 (%)	残留表面電位 (V_{sr})
PAIチューブ (実施例1)	582	97	12
PIチューブ (比較例1)	540	90	15
AL管 (従来例)	570	95	20

【0043】表1から明かなように、本発明のPAIチューブによる感光体は電荷保持率はより大きい、一方残留表面電位はより小さいことが判る。つまり電荷保持

率が大きい(暗減衰が小さい)ことは、静電荷の受容後の保持性に優れるので、トナー潜像形成能により優れることになる。また残留表面電位が小さいことで、形成さ

れたトナー潜像の被写体への転写が容易にかつ完全に行われることになる。従って得られた複写画像はより原稿に忠実に再現されることになる。

【0044】

【発明の効果】本発明の無端円筒状半導電性ポリアミドイミドフィルムによれば、帯電動作後の保持性に優れ、一方放電動作に対しては全んど残留電位はなく、すばやく除電することができる。つまりバランスのとれた電気抵抗特性を有している。かかる特性は、例えば静電式複写機の感光体又は中間転写体の部材として使用することにより、より高画質で複写を行うことができる。

【0045】また表面の平滑性に優れているので、結果的に平滑性に優れている感光体又は中間転写体を得ることができる。このことは、形成されるトナー潜像にピンホール等の欠点の発生もなく、また被写体に転移した画像にピンホール等の欠点もなく、忠実に複写再現されることになる。

【0046】尚、本発明に係わる前記ポリアミドイミド

フィルムは、静電式複写機関係の基体としての使用に限らない。表裏面に電気抵抗に差はあっても全体として半導電性であることで、静電気は蓄積せずかつ耐熱性、耐クリープ性にも優れていることから、加熱下(250℃程度まで)でのある物の搬送用のベルトとして、今後の展開が期待される。

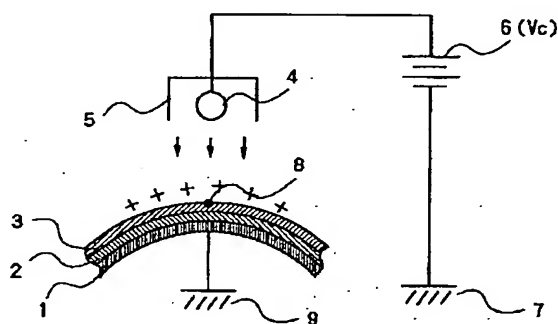
【図面の簡単な説明】

【図1】コロトロン帯電法による測定用回路である。

【符号の説明】

- 1 基体
- 2 CGL層
- 3 CTL層
- 4 タングステンワイヤ
- 5 コロナ発生器
- 6 バイアス電圧電源
- 7 アース
- 8 測定位置
- 9 アース

【図1】



フロントページの続き

(51) Int. Cl.⁶

// C 08 J 5/18

識別記号

C F G

F I

C 08 J 5/18

C F G

(72)発明者 宮本 恒雄

滋賀県守山市森川原町163番地 グンゼ株式会社滋賀研究所内

(72)発明者 小林 紳晃

滋賀県守山市森川原町163番地 グンゼ株式会社滋賀研究所内